

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-122661

(43)Date of publication of application : 24.05.1991

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 13/20

G03G 15/20

(21)Application number : 01-258684

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 05.10.1989

(72)Inventor : KAWAKAMI HIROAKI

KARAMI YUSUKE

DOI SHINJI

MATSUNAGA SATOSHI

GOSEKI YASUHIDE

KASUYA TAKASHIGE

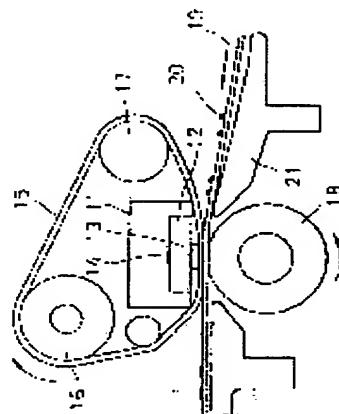
YAMAZAKI MASUO

(54) TONER FOR HEAT FIXING AND HEAT FIXING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain good images which are free from back transfer and blurring by fixing and sensible images forward of the specific toner for heat fixing to a recording material.

CONSTITUTION: The toner for heat fixing contg. a polyester resin formed by condensation polymn. of etherified bisphenols and carboxylic acids consisting of bivalent or higher valency carboxylic acids or the anhydride thereof or lower alkyl ester thereof and a release agent is used. The sensible images of the toner are heat-fixed to a recording material 19 by a heating body 11 which is fixed and supported and a pressurizing member 18 which is in pressurized contact with the heating body 11 in opposite thereto and brings the recording medium 19 into tight contact with the heating body 11 via a film 15. The good images which are free from the blurring and the back transfer is obtd. in this way.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許出願公告番号

特公平8-16804

(24) (44)公告日 平成8年(1996)2月21日

(51) Int.Cl.⁶
G 0 3 G 9/087
13/20
15/20

識別記号 庁内整理番号
101

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/08
3 3 1
3 2 5

請求項の数4(全11頁)

(21)出願番号 特願平1-258684
(22)出願日 平成1年(1989)10月5日
(65)公開番号 特開平3-122661
(43)公開日 平成3年(1991)5月24日

(71)出願人 99999999
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(72)発明者 川上 宏明
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(72)発明者 唐見 雄介
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(72)発明者 土井 信治
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(74)代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)
審査官 苗野 芳男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 加熱定着方法及び該方法に使用される加熱定着用トナー

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】トナーの顕画像を記録体に加熱定着する加熱定着方法において、

a) エーテル化ビスフェノール類と、2価以上のカルボン酸類、その無水物及びその低級アルキルエステルとから成る群から選択されるカルボン酸類とを、共縮重合したポリエステル樹脂及び離型剤を含有しているトナーであって、(i) 該ポリエステル樹脂の熱高架式フローテスターによる溶融粘度 η' が80°C~120°Cの温度範囲のいずれかの温度で 10^3 ~ 10^6 P (ポアズ) であり、80°C, 120°Cの溶融粘度の自然対数 ($\ln \eta'$) を温度に対しプロットした際に、そのグラフの傾きの絶対値が $0.50 \ln (\text{poise}) / ^\circ\text{C}$ 以下である物性を有し、かつ、(ii) 該離型剤が、160°Cにおいて $1 \sim 250$ cp (センチポアズ) の溶融粘度を有する、芳香族ビニルモノマー及び、不飽和樹脂

2

酸又は不飽和脂肪酸エステルによりグラフト変性されたポリオレフィンであり、全結合樹脂量に対し $0.1 \sim 20$ 重量%パーセント含有されているトナーを用い、

b) 固定支持された加熱体と、該加熱体に対向圧接しあつ定着フィルムを介して記録体を前記加熱体に密着させる加圧部材とにより、該トナーの顕画像を該記録体に加熱定着し、

c) DSCにより測定される該トナーの吸熱ピークの極大値よりも高い温度で該トナーの定着面より該接着フィルムを剥離する、
ことを特徴とする加熱定着方法。

【請求項2】前記定着フィルムは、トナーワーク面側に離型剤を有する耐熱フィルムである請求項1に記載の加熱定着方法。

【請求項3】前記加熱体は、検温素子及び長さ方向に抵

3

抗材を有する線状加熱体であり、該検温素子によって温度検知しながらパルス状波形の通電を該抵抗体に印加して該加熱体を加熱している請求項1又は2に記載の加熱定着方法。

【請求項4】 固定支持された加熱体と、該加熱体に対向圧接しつつ定着フィルムを介して記録体を前記加熱体に密着させる加圧部材とにより、トナーの顕画像を該記録体に加熱定着し、DSCにより測定される該トナーの吸熱ピークの極大値よりも高い温度で該トナーの定着面より該定着フィルムを剥離する加熱定着方法に使用されるトナーにおいて、

該トナーは、エーテル化ビスフェノール類と、2価以上のカルボン酸類、その無水物及びその低級アルキルエステルとから成る群から選択されるカルボン酸類とを、共縮重合したポリエステル樹脂及び離型剤を含有しているトナーであって、(i) 該ポリエステル樹脂の熱高架式フロークスターによる溶融粘度 η' が80°C～120°Cの温度範囲のいずれかの温度で 10^3 ～ 10^6 P(ポアズ)であり、80°C、120°Cの溶融粘度の自然対数($\ln \eta'$)を温度に対してプロットした際に、そのグラフの傾きの絶対値が $0.50 \ln(\text{poise}) / ^\circ\text{C}$ 以下である物性を有し、かつ、

(ii) 該離型剤が、160°Cにおいて $1 \sim 250$ cp(センチポアズ)の溶融粘度を有する、芳香族ビニルモノマー及び、不飽和脂肪酸又は不飽和脂肪酸エステルによりグラフト変性されたポリオレフィンであり、全結着樹脂量に対する重量百分率含有されていることを特徴とする加熱定着用トナー。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、電子写真、静電印刷、磁気記録等におけるトナーで形成された顕画像を、記録材に定着させる加熱定着方法及び該方法に使用される加熱定着用トナー

【従来の技術】

従来、トナーの顕画像を記録材に定着する方法としては、所定の温度に維持された加熱ローラーと、弾性層を有して前記加熱ローラーに圧接する加圧ローラーとによって、未定着のトナー顕画像を保持した記録材を挟持搬送しつつ加熱する熱ロール定着方式が多用されている。

また、米国特許3,578,797号明細書記載のベルト定着方式が知られている。

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述の従来多用されてきた熱ロール定着では、

(1) 热ローラーが所定温度に達するまでの画像形成作動禁止の時間、いわゆるウエイト時間が必要である。

(2) 記録材の通過あるいは他の外的要因で加熱ローラーの温度が変動することによる定着不良および加熱ローラーへのトナーの転移、いわゆるオフセット現象を防止するために加熱ローラーを最適な温度に維持する必要があり、このためには加熱ローラーあるいは加熱体の熱容

量を大きくしなければならず、これには大きな電力を要する。

(3) ローラーが一定温度であるため、記録材が加熱ローラーを通過排出される際は、記録材および記録材上のトナーが緩慢に冷却されるため、トナーの粘着性が高い状態となり、ローラーの曲率とも相まってオフセットあるいは記録材を巻き込むことによる紙詰まりを生ずることがある。

10 (4) 高温の加熱ローラーが直接手に触れる構成となり安全性に問題があったり、保護部材が必要であったりする。

また、米国特許3,578,797号明細書記載のベルト定着方式においても前述の熱ロール定量の問題点(1)、

(2) は根本的に解決されていない。

又、本出願人が先に提案した特願昭62-147884号においては、パルス状に通電発熱させた低熱容量の発熱体によって移動する耐熱性シートを介してトナー顕画像を加熱し、記録材へ定着させる定着装置によってウエイト時間が短く低消費電力の画像形成装置が提案されている。

20 また、同様に本出願人が先に提案した特願昭63-12069号においては、トナーの顕画像を耐熱性シートを介して記録材へ加熱定着する定着装置において、該耐熱性シートが耐熱層と離型層あるいは低抵抗層を有することで、オフセット現象を有效地に防止する定着装置が提案されている。

しかしながら、優れたトナー顕画像の記録材への定着性、オフセットの防止等を達成しつつ、ウエイト時間が短く低消費電力である定着方法を実現するためには、上述の如き定着装置に加えて、トナーの特性に負うところが大きい。

即ち、本発明の目的とするところは、上述の如き問題点を解決したウエイト時間が実質的ない、あるいは極めて短時間であり、かつ低消費電力でオフセット現象が発生せず記録材へのトナー画像の定着も良好である加熱定着方法及び該方法に使用される加熱定着用トナーを提供することにある。

さらに、高温の回転ローラーを使用しないことで、耐熱性特殊軸受けを必要としない加熱定着方法及び該方法に使用される加熱定着用トナーを提供することにある。

また、高温体に直接手を触れる事のない定着装置構成を有することで、安全性に優れたあるいは保護部材を必要としない加熱定着方法及び該方法に使用される加熱定着用トナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段及び作用】

本発明は、トナーの顕画像を記録体に加熱定着する加熱定着方法において、

a) エーテル化ビスフェノール類と、2価以上のカルボン酸類、その無水物及びその低級アルキルエステルとから成る群から選択されるカルボン酸類とを、共縮重合したポリエステル樹脂及び離型剤を含有しているトナーで

あって、(i) 該ポリエステル樹脂の熱高架式フローテスターによる溶融粘度 η' が80°C~120°Cの温度範囲のいずれかの温度で 10^3 ~ 10^6 P (ポアズ) であり、80°C, 120°Cの溶融粘度の自然対数 ($\ln \eta'$) を温度に対してプロットした際に、そのグラフの傾きの絶対値が $0.50 \ln (\text{poise}) / ^\circ\text{C}$ 以下である物性を有し、かつ、(ii) 該離型材が、160°Cにおいて $1 \sim 250$ cp (センチポアズ) の溶融粘度を有する、芳香族ビニルモノマー及び、不飽和脂肪酸又は不飽和脂肪酸エステルによりグラフト変性されたポリオレフィンであり、全結着樹脂量に対し $0.1 \sim 20$ 重量%パーセント含有されているトナーを用い、
b) 固定支持された加熱体と、該加熱体に対向圧接しあつ定着フィルムを介して記録体を前記加熱体に密着させる加圧部材とにより、該トナーの顕画像を該記録体に加熱定着し、
c) DSCにより測定される該トナーの吸熱ピークの極大値よりも高い温度で該トナーの定着面より該定着フィルムを剥離することを特徴とする加熱定着方法に関する。

さらに、本発明は、固定支持された加熱体と、該加熱体に対向圧接しあつ定着フィルムを介して記録体を前記加熱体に密着させる加圧部材とにより、トナーの顕画像を該記録体に加熱定着し、DSCにより測定される該トナーの吸熱ピークの極大値よりも高い温度で該トナーの定着面より該定着フィルムを剥離する加熱定着方法に使用されるトナーにおいて、

該トナーは、エーテル化ビスフェノール類と、2価以上のカルボン酸類、その無水物及びその低級アルキルエステルとから成る群から選択されるカルボン酸類とを、共縮重合したポリエステル樹脂及び離型材を含有しているトナーであって、(i) 該ポリエステル樹脂の熱高架式フローテスターによる溶融粘度 η' が80°C~120°Cの温度範囲のいずれかの温度で 10^3 ~ 10^6 P (ポアズ) であり、80°C, 120°Cの溶融粘度の自然対数 ($\ln \eta'$) を温度に対してプロットした際に、そのグラフの傾きの絶対値が $0.50 \ln (\text{poise}) / ^\circ\text{C}$ 以下である物性を有し、かつ、(ii) 該離型剤が、160°Cにおいて $1 \sim 250$ cp (センチポアズ) の溶融粘度を有する、芳香族ビニルモノマー及び、不飽和脂肪酸又は不飽和脂肪酸エステルによりグラフト変性されたポリオレフィンであり、全結着樹脂量に対し $0.1 \sim 20$ 重量パーセント含有されていることを特徴とする加熱定着用トナーに関する。

以上のような手段を用いることで、極めて低消費電力でフィルムにオフセットすることなくトナーを記録材に加熱定着することができる。以下、本発明について詳細に説明する。

本発明に係る粘度測定には、第1図に示す高架式フローテスター（島津フローテスターCFT-500形）を用い、先ず加圧成形器を用いて成形した1.5gの試料3を一定温度下でプランジャー1により10kgfの荷重をかけ直径φ1

mm、長さ1mmのノズル4より押し出すようにし、これによりフローテスターのプランジャー降下量（流出速度）を測定した。この流出速度を各温度（80°C~120°Cの温度範囲を5°C間隔）で測定し、この値より見掛け粘度 η' を次式により求めることができる。

$$\eta' = \frac{TW'}{DW'} = \frac{\pi PR^4}{8LQ} \quad (\text{poise})$$

但し、

$$TW' = \frac{PR}{2L} \quad (\text{dyne/cm}^2)$$

$$DW' = \frac{2Q}{\pi R^3} \quad (\text{sec}^{-1})$$

η' : 見掛けの粘度 (poise)

TW' : 管壁の見掛けのずり反応 (dyne/cm²)

DW' : 管壁の見掛けのずり速度 (1/sec)

Q : 流出速度 (cm³/sec=ml/sec)

20 P : 押出圧力 (dyne/cm²)

[$10\text{kgf} = 980 \times 10^4 \text{dyne}$]

R : ノズルの半径 (cm)

L : ノズルの長さ (cm)

本発明のトナーに用いられる結着樹脂であるポリエステルの80°C~120°Cにおける溶融粘度が 10^6 poiseをこえると、本発明の加熱定着方法においても消費電力が増大し、クイックスタートが困難になる。

逆に80°C~120°Cでの溶融粘度が 10^3 poise未満の場合は、トナーの過剰溶融による転写紙中の浸込み、裏移りや溶融トナーの広がりによる画像にじみ等の欠点が顕著となる。

また、80°Cから120°Cの温度範囲における溶融粘度の自然対数 $\ln \eta'$ の温度に対する傾きの絶対値は本発明のポリエステル樹脂の粘度の温度変化に対する感受性を反映し、 $0.50 \ln (\text{poise}) / ^\circ\text{C}$ を上まわる場合は、フィルムにオフセットし易くなる。

また、本発明に係るポリエステル樹脂の構成原料であるアルコール成分としては、エーテル化ビスフェノール類が好ましく、これにより、トナーとしての耐衝撃性、耐摩耗性が保持され、定着性以外の電子写真特性に悪影響を及ぼすことがない。

本発明において粘度の“傾き”は、第2図に示されるように、グラフ中の t_a °Cにおける測定点と、 t_b °Cにおける測定点を直線で結び、

$$\tan \theta = \frac{\ln \eta_{a'} - \ln \eta_{b'}}{t_b - t_a}$$

により“傾き”を算出した値であり、これをスロープの“傾き”として近似して用いている。（ただし、 $\ln \eta_{a'}$ は t_a °Cにおける粘度の自然対数をとった値を示す）

し、 $\ln \eta_{sp'}$ は $t_b^{\circ}\text{C}$ における値を示す。)

本発明に適用されるトナーの結着樹脂としてのポリエスチル樹脂の構成原料であるエーテル化ジフェノールとして使用可能なものは、ポリオキシスチレン (6) - 2 - 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリヒドロキシブチレン (2) - 2 - 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシエチレン (3) - 2 - 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン (3) - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) チオエーテル、ポリオキシエチレン (2) - 2.6 - ジクロロ - 4 - ヒドロキシフェニル、2', 3', 6' - トリクロロ 4' - ヒドロキシフェニルメタン、ポリオキシプロピレン (3) - 2 - プロモ - 4 - ヒドロキシフェニル、4 - ヒドロキシフェニルエーテル、ポリオキシエチレン (2, 5) - P · P - ビスフェノール、ポリオキシブチレン (4) ビス (4 - ヒドロキシフェニル) ケトン、ポリオキシスチレン (7) - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) エーテル、ポリオキシベンチレン (3) - 2 - 2 - ビス (2 · 6 - ジアイオド - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパンおよびポリオキシプロピレン (2 · 2) 2 · 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンである。

エーテル化ジフェノールの一群はエーテル化ビスフェノールである。好ましい群のエーテル化ビスフェノールは、エトキシ化またはプロポキシ化されたものであり、ビスフェノール 1 モル当り 2 乃至 3 モルのオキシエチレンまたはオキシプロピレンを有し、R としてプロピレンまたはスルホン基をもつものである。この群の例はポリオキシエチレン (2 · 5) - ビス (2 · 6 - ジプロモ - 4 - ヒドロキシフェニル) スルホン、ポリオキシプロピレン (3) - 2 · 2 - ビス (2 · 6 - ジフルオロー - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパンおよびポリオキシエチレン (1 · 5) - ポリオキシプロピレン (1 · 0) - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) スルホンである。

上式によって特徴づけられる群に入るエーテル化ビスフェノールの他の好ましい群は、ポリオキシプロピレン 2 · 2' - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンおよびポリオキシエチレンまたはポリオキシプロピレン 2 · 2 - ビス (4 - ヒドロキシ、2 · 6 - ジクロロフェニル) プロパン (ビスフェノール 1 モル当りオキシアルキレン単位数が 2.1 乃至 2.5 である) が挙げられる。

また、本発明に係るポリエスチル樹脂の構成原料である 2 倍以上のカルボン酸類としては、芳香族カルボン酸類、それ以外のカルボン酸類のいずれも使用可能であり、酸成分中の 95mol% 以上はジカルボン酸類であることが好ましく、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジフェニル - p · p' - ジカルボン酸、ナフタレン - 2 · 7 - ジカルボン酸、ナフタレン - 2 · 6 - ジカルボン酸、ジフェニルメタン - p · p' - ジカルボン酸、ベゾフェノン - 4 · 4' - ジカルボン酸、1 · 2 -

ジフェニルキシエタン - p · p' - ジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸が使用でき、それ以外の酸としては、マレイン酸、フマル酸、グリタル酸、シクロヘキサンカルボン酸、コハク酸、マロン酸、アジピン酸、メサコン酸、シトラコン酸、セバチン酸およびこれらの酸の無水物およびこれらの酸の低級アルキルエステル化物を使用することができる。

また、3 倍以上のポリカルボン酸類も若干量なら使用可能であり、例えば、トリメリット酸、ピロメリット

10 酸、シクロヘキサントリカルボン酸類、2 · 5 · 7 - ナフタレントリカルボン酸、1 · 2 · 4 - ナフタレントリカルボン酸、1 · 2 · 5 - ヘキサントリカルボン酸、1 · 3 - ジカルボキシル - 2 - メチレンカルボキシルプロパン、1 · 3 - ジカルボキシル - 2 - メチレンカルボキシルプロパン、テトラ (メチレンカルボキシル) メタン、1 · 2 · 7 · 8 - オクタンテトラカルボン酸及びこれらの無水物、およびこれらの低級アルキルエステル化物を若干量用いてもよく、また、3 倍以上のポリオール類も若干量なら用いてもよく、ソルビトル、1 · 2 · 3 · 6 - ヘキサンテートル、1 · 4 - ソルビタン、ペンタエリスリートル、ジペンタエリスリートル、トリペンタエリスリートル、ショ糖、1 · 2 · 4 - メシタトリオール、グリセリン、2 - メチルプロパントリオール、2 - メチル - 1 · 2 · 4 - ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1 · 3 · 5 - トリフォロキシメチルベンゼン、エリトロ - 1 · 2 · 3 - ブタントリオール、トレオ - 1 · 2 · 3 - ブタントリオール等が挙げられる。

30 本発明の加熱定着用トナーの構成上の特徴のひとつとしては、離型性成分 (離型剤) を含有することであり、該離型性成分は、芳香族ビニルモノマーと、不飽和脂肪酸あるいは不飽和脂肪酸エステルによりグラフト変性されたポリオレフィンであり、さらに該離型性成分は、16 0°C における溶融粘度が 1 ~ 250cp (センチポアズ) の範囲にあるものであり、全結着樹脂量に対し 0.1 ~ 20 重量パーセント含有されていることである。

前記ポリオレフィンは、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、1 - ヘキセン、1 - デセン、4 - メチル - 1 - ペンテン等の α - オレフィンの単独重合体または 2 種以上の α - オレフィンの共重合体である。さらには、ポリオレフィンの酸化物も含まれる。

グラフト変性ポリオレフィンを合成するために使用される不飽和脂肪酸エステルとしては、メタクリル酸および、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、n - ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、n - オクチルメタクリレート、2 - エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ドテシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ジメチルアミノ

エチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、メタクリル酸グリシジル等のメタクリレート類、アクリル酸および、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、ドデシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、フェニルアクリレート、2-クロロエチルアクリレート、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、シクロヘキシルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジブチルアミノエチルアクリレート、ジエトキシアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、等のアクリレート類、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸および、モノエチルマレート、ジエチルマレート、モノプロピルマレート、ジプロピルマレート、モノブチルマレート、ジブチルマレート、ジ-2エチルヘキシルマレート、モノエチルマレート、ジエチルマレート、ジブチルマレート、ジ-2エチルヘキシルマレート、モノエチルイタコネート、ジエチルイタコネート、モノエチルシトラコネート、ジエチルシトラコネート等の不飽和二塩基酸エステル等を挙げることができ、これらの1種あるいは2種を同時に用いることができる。

また、芳香族ビニルモノマーとしては、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、2,4ジメチルスチレン、p-エチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン等を挙げることができ、これらの1種または2種以上を同時に用いることができる。

グラフト変性する方法としては、従来公知の方法を用いることができる。例えば、前記ポリオレフィンと、芳香族ビニルモノマー及び、不飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸エステルを溶融状態あるいは溶液状態あるいは溶融状態で、大気下、必要に応じて加圧下でラジカル開始剤の存在下で加熱して反応させることにより、グラフト変性ポリオレフィンが得られる。芳香族ビニルモノマー及び不飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸エステルによるグラフト化は、両者を同時に行うことも良く、個々に行うことも良い。

グラフト化反応に用いる開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、シクロルベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーエニルアセテート、クミンパーアバレート、アソビス-イソブチロニトリル、ジメチルアゾイソブチレート、ジクミルパーオキサイド等を挙げることができる。

ポリオレフィンに対するグラフト化剤の割合は、ポリオレフィン100重量部に対し0.1~100重量部が好ましく、より好ましくは1~50重量部である。0.1重量部を下回ると、グラフト化の効果がほとんど発揮されず、また100重量部を上回ると、ポリオレフィンが本来持ち合わせている有利な性質を失うことになる。

また、芳香族ビニルモノマーと不飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸エステルとの重量比としては、95:5~5:95が好ましく、より好ましくは80:20~20:80である。不飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸エステルが多い場合には、ポリオレフィンの持つ離型効果が減少する傾向にあり、芳香族ビニルモノマーが多い場合には、ポリオレフィンのトナー中への分散性があまり向上しない。

本発明に使用されるグラフト変性ポリオレフィンの添加量としては、結着樹脂100重量部に対し、0.1~20重量部が好ましく、より好ましくは0.5~10重量部である。0.1重量部より少ない場合には、十分な離型効果は発揮し得ず、また20重量部より多い場合には、トナーのブロッキング性が低下し易い。

また本発明に使用されるグラフト変性ポリオレフィンは、160°Cにおける溶融粘度が1~250cp(センチポアズ)の範囲にあることが好ましい。1cpより小さい場合には、トナーのブロッキングが発生し易くなり、250cpを越える場合では、トナー中からの変性ポリオレフィンの浸み出しが起こりにくくなり、離型効果が発揮されにくい。本発明の定着方法においては、一般的には低い定着設定温度にする時程、低い溶融粘度の離型性成分を用いることが好ましい。

本発明で言うところの溶融粘度は、B型回転粘度計による測定値を用いている。

さらに、本発明に使用されるトナー中には、前述構成材料からなるポリエステル樹脂以外に、該ポリエステル樹脂の30重量%以下の割合で、しかも高架式フローテスターによる溶融粘度 η' が80°C~120°Cの温度範囲のいずれかの温度で 10^3 ~ 10^6 poiseから逸脱せず、しかも80°C, 120°Cでの溶融粘度の自然対数($\ln \eta'$)を温度に対してプロットした際にそのグラフの傾きの絶対値が0.50 \ln (poise)/°Cを越えないように、例えば、スチレンを主体とするビニル系樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、シリコン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックス等を含有させてもよい。

使用するトナーが磁性微粒子を含有する磁性トナーとして用いられる場合には、磁性微粒子としては磁性を示すか磁化可能な材料であればよく、例えば鉄、マンガン、ニッケル、コバルト、クロム等の金属、マグネタイト、ヘマタイト、各種フェライト、マンガン合金、その

11

他の強磁性合金等があり、これらを平均粒径約0.05~5 μm の微粉末としたものが使用できる。磁性トナー中に含有させる磁性微粒子の量は、磁性トナー総重量の15~70重量%（より好ましくは25~45重量%）が良い。

また本発明で使用するトナーには、着色・荷電制御等の目的で種々の物質を添加することができる。例えば、カーボンブラック、黒鉄、グラファイト、ニグロシン、モノアゾ染料の金属錯体、群青、フタロシアニンブルー、ハンザイエロー、ベンジンイエロー、キナクリドン各種レーキ顔料等である。

あるいはまた、流動性向上剤としてコロイダルシリカ等をトナー中に10~40重量%含有させてもよい。勿論、この流動性向上剤はトナーの外部に混合して用いてもよく、そのときの添加量は0.2~5重量%（対トナー重量）である。

本発明の加熱定着方法において使用されるトナーは、DSCを用い10°Cから200°Cまでの測定範囲で測定した結果、最初に現われる吸熱ピークの極大値が40°Cから120°Cを示すトナーが好ましく、特に55°Cから100°Cの特性を示すトナーがより好ましい。

さらに、定着フィルムをトナー一定着面より剥離する温度T₃が前記吸熱温度T_Dよりも高い温度であることが好ましく、更に好ましくは前記吸熱温度T_Dよりも30°C以上（より好ましくは40~150°C）高い条件で剥離させることが好ましい。

トナーの結着樹脂が特定の溶融粘度特性を有するポリエステル樹脂を用いたため、定着時に消費電力が少なくてよく、クイックスタートが可能であり、また離型剤として用いる特定のグラフト変性ポリオレフィンのポリエステル樹脂に対する分散性が良好であり、優れた離型性を発揮し、さらにこの優れた離型性が充分に発揮されている状態で、定着フィルムをトナー一定着面より剥離することから、定着フィルムからトナー一定着面が剥離しやすくなる。また、定着フィルムの表面温度T₃が、トナーの吸熱温度T_Dより低い場合には、トナー一定着面からの定着フィルムの剥離が円滑におこなわれにくくなり、そのためトナー一定着面の表面状態が不均一になりやすく、また、定着フィルム表面とトナー一定着面との密着力が高まり、定着フィルムからの記録材の分離不良が発生しやすくなる。

本発明での吸熱ピークの極大値を測定する方法としては、ASTM D-3418-82に準拠し算出する。具体的には、トナーを10~5mg採取し窒素雰囲気下で室温から200°Cまで昇温速度10°C/minで加熱せしめた後、200°Cに10分間保持せしめ、次に急冷することで、予めトナーの前処理を行った後、再び10°Cに10分間保持せしめ10°C/minの昇温速度で200°Cまで加熱し測定する。一般的には第3図に示すデーターが得られ、最初に現れる吸熱ピークの極大値を本発明において吸熱温度（T_D）と定規する。

本発明において加熱体は従来の熱ロールに比べてその

12

熱容量が小さく、線状の加熱部を有するもので、加熱部の最高温度は100~300°Cであることが好ましい。

また、加熱体と加圧部材の間に位置するフィルムは、厚さ1~10 μm の耐熱性のシートであることが好ましく、これら耐熱シートとしては、耐熱性の高い、ポリエステル、PET（ポリエチレンテレフタレート）、PFA（テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、ポリイミド、ポリアミド等のポリマーシートの他、アルミニウム等の金属シート及び、金属シートとポリマーシートから構成されたラミネートシートが用いられる。

より好ましいフィルムの構成としては、これら耐熱性シートが離型層及び／又は低抵抗層を有していることである。

以下、添付図面に基づいて本発明の好ましい実施態様を説明するが、これは本発明はなんら限定するものではない。

第4図（a）に、本実施例の定着装置の構造図を示す。

11は、装置に固定支持された低熱容量線状加熱体であって、一例として厚み1.0mm、巾10mm、長手長240mmのアルミナ基板12に抵抗材料13を巾1.0mmに塗工したもので長手方向両端より通電される。通電はDC100Vの周期20msecのパルス状波形で検温素子14によりコントロールされた所望の温度、エネルギー放出量に応じたパルスをそのパルス巾を変化させて与える。略パルス巾は、0.5msec~5msecとなる。この様にエネルギー、温度制御された加熱体11に当接して、図中矢印方向に定着フィルム15は移動する。この定着フィルムの一例として厚み20 μm の耐熱フィルム、例えばポリイミド、ポリエーテルイミド、PE S、PFAに少なくとも画像接面側にPTFE、PFA等のフッ素樹脂に導電材を添加した離型層を10 μm コートしたエンドレスフィルムである。一般的には総厚100 μm 、より好ましくは40 μm 未満で、フィルム駆動は変動ローラー16と従動ローラー17による駆動とテンションにより矢印方向にシワなく移動する。

18はシリコンゴム等の離型性の良いゴム弾性層を有する加圧ローラーで総圧4~20kgでフィルムを介して加熱体を加圧しフィルムと圧接回転する。転写材19上の未定着トナー20は入口ガイド21により定着部に導かれ、上述の加熱により定着像を得るものである。

以上はエンドレスベルトで説明したが第4（b）図の如く、シート送り出し軸24及び巻取り軸27を使用し、定着フィルムは有端のフィルムであっても良い。

また画像形成装置としては複写機、プリンター、ファックス等のトナーを用いて画像を形成する装置全ての定着装置に適応するものである。

低熱容量線状加熱体11において検温素子14で検出された温度がT₁の場合、抵抗材料13に対向するフィルム15の

13

表面温度 T_2 は T_1 とほぼ等しい。また、フィルム15がトナ一定着面より剥離する部分におけるフィルム表面温度 T_3 は前記温度 T_1, T_2 とほぼ等しい温度である。

【実施例】

以下本発明の実施例、比較例で使用されるポリエステ

第1表 変性ポリオレフィンの種類と物性

No.	幹ポリマー	グラフト成分		η (粘度) cp(センチボアズ) at 160°C
		芳香族ビニルモノマー	不飽和脂肪酸(エステル)	
1	ポリエチレン (100)	スチレン (10)	2-エチルヘキシルアクリレート (3)	11
2	↑ (100)	↑ (5)	n-ブチルメタクリレート (15)	7
3	↑ (100)	↑ (8)	アクリル酸 (2)	8
4	↑ (100)	↑ (20)	ブチルアクリレート (20)	27
5	↑ (100)	ビニルトルエン (14)	n-ブチルメタクリレート (14)	15
6	エチレンポリプロピレン共重合体 (3:97)	スチレン (10)	2-エチルヘキシルアクリレート (4)	90
7	エチレンポリプロピレン共重合体 (3:97)	↑ (9)	メタクリル酸-2-ヒドロキシルエチル (6)	85
8	エチレンポリプロピレン共重合体 (95:5)	↑ (17)	ブチルアクリレート (13)	17
9	エチレンポリプロピレン共重合体 (95:5)	α -メチルスチレン (4)	↑ (6)	23
10	エチレンポリプロピレン共重合体 (95:5)	ビニルトルエン (11)	ジエチルイタコネート (13)	33
11	ポリプロピレン (100)	スチレン (10)	2-エチルヘキシルアクリレート (3)	110
12	↑ (100)	↑ (5)	n-ブチルメタクリレート (15)	32
13	↑ (100)	↑ (20)	ブチルアクリレート (20)	43
14	↑ (100)	↑ (9)	ジメチルアミノエチルメタクリレート (1)	93
15	↑ (100)	ビニルトルエン (7)	ドデシルメタクリレート (7)	82

※ 表中の()中は重量部を示す。

実施例 1

ポリオキシプロピレン (2,2) - 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン	22.0 重量部
ポリオキシエチレン (2,2) - 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン	32.5 重量部
フマル酸	16.5 重量部
テレフタル酸	29 重量部

以上の構成原料を合計量で1500gを温度計、ステンレススチール製攪拌器、ガラス製窒素導入管及び流下式コンデンサーを備えた2l容量の4つ口丸底フラスコに入

れた。次いでフラスコをマントルヒーター中に置きガラス導入管より窒素ガスを導入して反応器内を不活性雰囲気に保ち昇温した。その後、0.10gのジブチルチノキ

サイドを加え210°Cに保ち12時間共縮合反応させポリエスチル樹脂Aを得た。

このポリエスチル樹脂Aの第1図に示す高架式フローテスターによる $t_a=80^\circ\text{C}$ における見掛粘度 η_a' 及び $t_b=120^\circ\text{C}$ における見掛け粘度 η_b' はそれぞれ $7.9 \times 10^5 \text{ poise}$, $8.5 \times 10^2 \text{ poise}$ となり、また、この溶融粘度の自然対数 $\ln \eta'$ の温度に対する傾きの絶対値は $0.17 \ln (\text{poise}) / ^\circ\text{C}$ であった。

上述のポリエスチル樹脂A100重量部、銅フタロシアニン顔料6重量部、負帯電制御剤2重量部、グラフト変性ポリオレフィン(第1表中, No1)を2軸混練押出し機によって溶融混練した後冷却し、気流式粉碎機で粉碎し風力分級機により分級し、平均粒径 $12.5 \mu\text{m}$ の青色微粉末を得た。この青色微粉末100重量部に対して、疎水性シリカ粉末を0.5重量部添加混合してトナーAを得た。さらにこのトナーAの T_d は 56°C であった。次いで、このトナーA8重量部に対しコーティングフェライトキャリア(コート剤は、フッ素ーアクリルースチレン系共重合体)100重量部を混合し、現像剤Aを得た。

第4(a)図に示す本発明の加熱定着器において、加熱体11の検温素子表面温度 T_1 は 110°C 、加熱部の抵抗材料の消費電力は 150W 、加熱体11と加圧ローラー18間の総圧は 5kg 、加圧ローラーとフィルムのニップは 3mm 、定着フィルム15の回転速度は 50mm/sec に設定した。

耐熱シートとしては記録材との接触面にPTFEに導電性物質を分散させた低抵抗の離型層を有する厚さ $20 \mu\text{m}$ のポリイミドフィルムを使用した。この時、加熱体の検温素子表面温度 T_1 が 110°C に達するまで要した時間は約1秒であった。さらに、温度 T_2 は 108°C であり、温度 T_3 は 107°C であった。

評価方法として市販のキャノン製複写機NP-6650の定着器を取りはずした改造機を用い、しかも色用現像器に現像剤Aを入れ画出しを行い、トナーAの未定着画像を得た。記録材としては市販の複写機用紙キャノンニュードライペーパー(キャノン販売社)の $54\text{g}/\text{m}^2$ を用いた。得られたトナーAの未定着画像を上記定着機により定着

ポリオキシプロピレン(2,2)-
2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン
24.0重量部

ポリオキシエチレン(2,2)-
2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン
36.0重量部

フマル酸

以上を構成原料とする以外は、実施例1記載のポリエスチル樹脂Aと同様にしてポリエスチル樹脂Bを得た。このポリエスチル樹脂Bの第1図に示す高架式フローテ

画像を得た。

定着画像の定着試験は、未定着画像を200枚連続通紙して定着画像を得、1, 10, 50, 100, 200枚目を $50\text{g}/\text{cm}^2$ の荷重をかけたシンボル紙で摺擦し、摺擦前後の画像濃度の低下率(%)を表わした。また耐オフセット試験は、全面ベタ黒の未定着画像を連続定着させ、何枚の定着で定着画像あるいは定着フィルムが汚れるかの評価をした。

その結果、定着性は200枚通紙の初期及び200枚目でもほぼ一定しており $0 \sim 1\%$ と良好であった。また耐オフ

10 セット性は、10000枚の通紙後でも定着フィルム15及び加圧ローラー18表面へのトナー付着は殆ど見られなかつた。また、得られた画像はにじみ、裏移り等のない良好なものであった。

比較例1

実施例1で示すトナーAの離型剤(グラフト変性ポリオレフィン, No1)の替わりに、グラフト変性していないポリエチレン($\eta' = 10\text{cp}$, at 160°C)を用いる以外は、実施例1と同様にしてトナーを製造し、実施例1と同様に評価した。その結果、定着性は200枚通紙の初期及び200枚目で $2 \sim 5\%$ であった。また、10000枚の通紙後は、定着フィルム15及び加圧ローラー18表面へのトナーの付着は殆どなかつたが、20000枚通紙後、定着フィルム15上に若干のオフセットが見られた。

実施例2

実施例1で示すトナーAの離型剤(グラフト変性ポリオレフィン, No1)の替わりに、グラフト変性ポリオレフィン(第1表中, No8)を離型剤として用いる以外は、実施例1と同様にして製造したトナーBを実施例1と同様に評価した。その結果、定着性は200枚通紙の初期及び200枚目でもほぼ一定しており、 $0 \sim 1\%$ と良好であった。また耐オフセット性は、20000枚の通紙後でも定着フィルム15及び加圧ローラー18表面へのトナーの付着は見られなかつた。また、得られた画像はにじみ、裏移り等のない良好なものであった。

実施例3

30 実施例1で示すトナーAの離型剤(グラフト変性ポリオレフィン, No1)の替わりに、グラフト変性ポリオレフィン(第1表中, No8)を離型剤として用いる以外は、実施例1と同様にして製造したトナーBを実施例1と同様に評価した。その結果、定着性は200枚通紙の初期及び200枚目でもほぼ一定しており、 $0 \sim 1\%$ と良好であった。また耐オフセット性は、20000枚の通紙後でも定着フィルム15及び加圧ローラー18表面へのトナーの付着は見られなかつた。また、得られた画像はにじみ、裏移り等のない良好なものであった。

40 重量部

スターによる $t_a=80^\circ\text{C}$ における見掛け粘度 η_a' 及び $t_b=120^\circ\text{C}$ における見掛け粘度 η_b' はそれぞれ $4.0 \times 10^5 \text{ poise}$, $2.2 \times 10^2 \text{ poise}$ であり、また、この溶融粘度の自然対数1

17

$n\eta'$ の温度に対する傾きの絶対値は $0.191n$ (poise) / °C であった。

ポリエステル樹脂Aの替わりにポリエステル樹脂Bとし、離型剤としてグラフト変性ポリオレフィン第1表中No.1の替わりにNo.9を用いる以外は、実施例1と同様にしてトナーCを得た。このトナーCのT_bは55°Cであった。

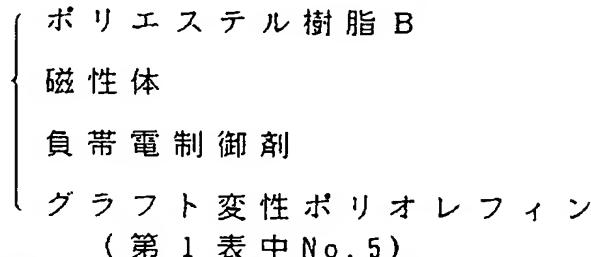
実施例1において加熱体11の検温素子表面温度T₁を15°C、定着フィルムの回転速度を150mm/secに設定する以外は、実施例1と同様に定着試験、耐オフセット試験を行ったところ、定着性は1~3%と良好であり、耐オフセット性も20000枚まで良好であった。

また、定着器のウエイト時間も約1秒と実施例1と同様であった。また、このとき温度T₂は148°Cであり、温度T₃は146°Cであった。

さらに、得られた画像はにじみ、裏移り等のない良好なものであった。

比較例2

本加熱定着装置と、従来の熱ロール定着装置との比較をするために次のようなテストを試みた。熱ロール定着用の外部定着装置を用意した。該熱ロール定着器は上ローラーと下ローラーの2本のロールより成り、上ローラー表面はテフロンであり、その中心部にヒーターを配し



以上を2軸混練押出し機によって溶融混練した後冷却し、気流式粉碎機で粉碎し、風力分級機により分級して、平均粒径12.0 μmの黒色微粉末を得た。この黒色微粉末100重量部に対し、疎水性シリカ粉末0.4重量部を添加混合し、トナーDを得た。このトナーDのT_bは57°Cであった。

かかるトナーDを市販のキャノン製複写機NP-6650の定着機を取りはずした改造機を用い、黒用現像器に入れて画出しを行い、トナーDの未定着画像を得た。以下実施例3と同様の条件で評価を行ったところ、定着性は2~4%と良好であり、耐オフセット性も20000枚目まで良好であった。

[発明の効果]

以上述べたように、本発明の加熱定着方法及び該方法に使用される加熱定着用トナーによれば、記録材へのトナー画像の定着が良好であり、定着フィルムへのトナーのオフセット現象がなく、記録材へのトナーの浸み込み、裏移りがなく、にじみのない鮮鋭な画像が得られ、しかも低消費電力でウエイト時間が極めて短時間とな

18

るものであり、下ローラーにはシリコンを用いている。さらにニップ巾は3mmである。ローラー間の総圧は7kgであった。

該熱ロールの中心部に消費電力150Wのヒータを取り付け、ロール回転下昇温させたところ、表面温度が150°Cに達するのに4分もの時間を要した。しかも、この状態で通紙速度150mm/sにて、紙を通紙すると3~5枚の連続通紙で表面温度が急激に下がり、温度調整が不可能な状態となった。

そこでヒーターを700Wに変更したところ、ローラー表面温度が150°Cまでに達する時間は48秒となり、又紙を連続通紙しても温度調整に若干の時間を要すものの、ローラー表面温度が定常的に維持可能とすることことができた。

かかる設定で実施例3と同様のトナーCの未定着画像を用いて定着処理速度150mm/sにて定着テストを行った。

その結果、定着性は実施例3と同様、濃度低下率2~4%と良好であったが、3000枚通紙後の定着ローラー表面に若干のトナーのオフセットによる汚染が観測されはじめ、8000枚通紙時にはその汚染が下ローラーへも移行した。

実施例4

- 100 重量部
- 50 重量部
- 2 重量部
- 4 重量部

る。

【図面の簡単な説明】

第1図は、トナーまたは結着樹脂の溶融粘度を測定するための高架式フローテスターの概略的断面図を示す。

第2図は、トナーまたは結着樹脂の粘度の自然対数の温度に対する傾きに関するグラフを示す図である。

第3図は、トナーの吸熱ピークを示すグラフである。

第4図(a)は、本発明の定着方法を実施するための定着装置の概略的断面図を示し、第4図(b)は、本発明の別な態様の定着方法を実施するための定着装置の概略的断面図を示す。

- 1 ……ピストン(プランジャー)
- 2 ……シリンダ
- 3 ……試料
- 4 ……ダイ(ノズル)
- 5 ……ダイ(ノズル)押え
- 11 ……加熱体
- 12 ……アルミナ基板
- 13 ……抵抗材料

19

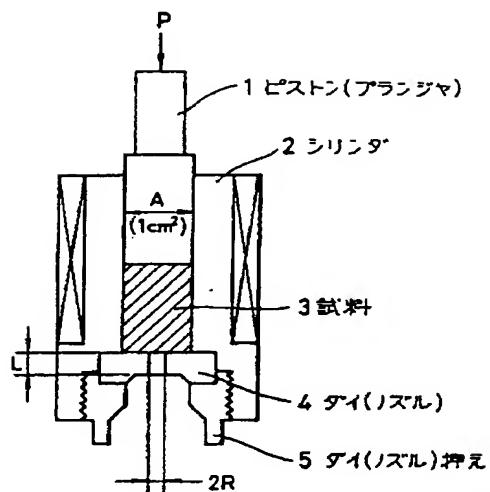
14……検温素子
15……定着フィルム
16……駆動ローラー
17……従動ローラー
18……加圧ローラー

20

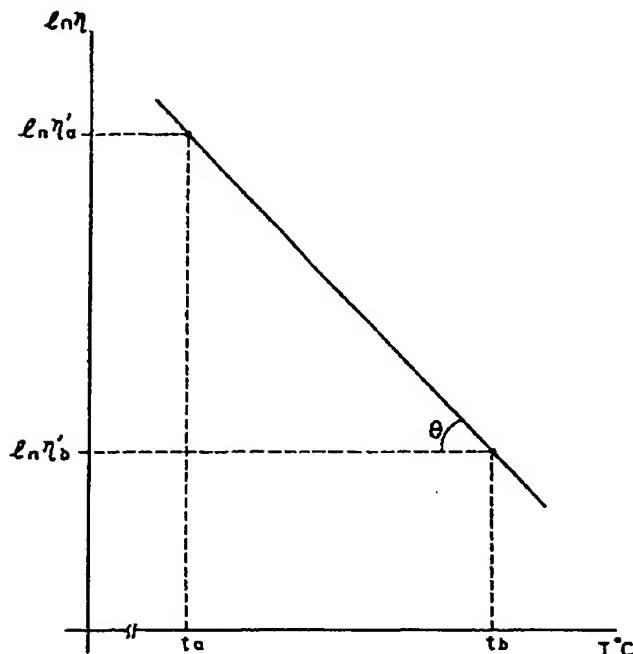
19……記録材
20……未定着トナー
21……入口ガイド
24……シート送り出し軸
27……シート巻取り軸

【第1図】

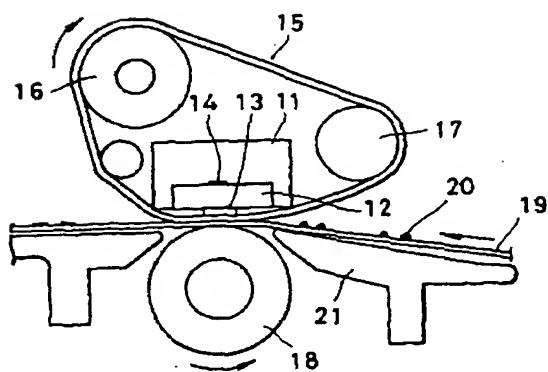
高架式フロー・テスター



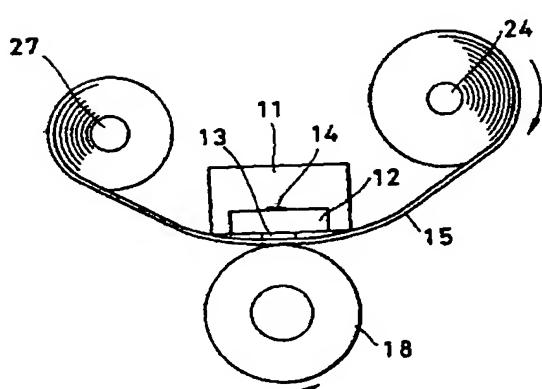
【第2図】

温度に対する溶融粘度の自然対数 $\ln \eta'$ の傾き

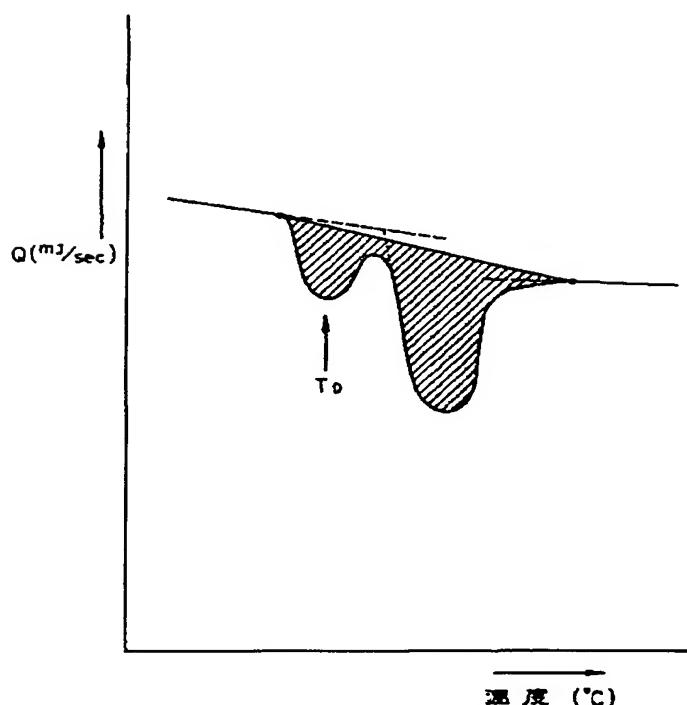
【第4図 (a)】



【第4図 (b)】



【第3図】

示差熱分析(DSC)によるトナーの吸熱ピーク温度 T_d 

フロントページの続き

(72)発明者 松永 聰

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 後閔 康秀

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 粕谷 貴重

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 山崎 益夫

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(56)参考文献 特開 昭60-254151 (JP, A)

特開 昭61-84657 (JP, A)

特開 昭63-75755 (JP, A)

特開 昭63-128363 (JP, A)

特開 昭58-100139 (JP, A)